

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-011974

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C03C 3/085
G11B 5/62

(21)Application number : 09-164819

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1997

(72)Inventor : KOYAMA AKIHIRO
YAMAMOTO NOBUYUKI

(54) GLASS SUBSTRATE FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass substrate capable of forming with small warpage by a float glass method and having the eluted quantity below a specific value under a specific condition in a pure water by using a composition specified in the content of structural oxides and containing substantially no ZrO₂.

SOLUTION: The chemically reinforced glass substrate for magnetic recording medium having $\leq 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ total eluted quantity at the time of holding at 60° C for 120 hr in pure water contains by wt.% SiO₂ of 61-70, Al₂O₃ of 9-18, Li₂O of 2-3.9, Na₂O of 6-13, K₂O of 0-5, R₂O of 10-16 (R₂O=Li₂O+Na₂O+K₂O), MgO of 0-3.5, CaO of 1-7, SrO of 0-2, BaO of 0-2, RO of 2-10 (RO=MgO+CaO+SrO+BaO), TiO₂ of 0-2, CeO₂ of 0-2, Fe₂O₃ of 0-2, MnO of 0-1 and TiO₂+CeO₂+Fe₂O₃+MnO=0.01-3 and substantially no ZrO₂. The chemical reinforcement is carried out by ion-exchanging with the dipping in a fused salt as KNO₃.

【物件名】

刊行物 2

【添付書類】

12  179

刊行物 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-11974

(43) 公開日 平成11年(1999)1月19日

| (51) IntCl ⁴ | 識別記号 | F I |
|-------------------------|------|---------------|
| C 0 3 C 3/085 | | C 0 3 C 3/085 |
| G 1 1 B 5/62 | | G 1 1 B 5/62 |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-164819

(22) 出願日 平成9年(1997)6月20日

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 小山 昭彦

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 山本 信行

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体用ガラス基板

(57) 【要約】

【課題】 フロート成形に適した溶解温度および作業温度を有し、化学強化処理後の耐水性や耐候性が良好である磁気記録媒体用ガラス基板を提供する。

【解決手段】 重量%で表して、 SiO_2 61~70%、 Al_2O_3 9~18%、 Li_2O 2~3.9%、 Na_2O 6~13%、 K_2O 0~5%、 R_2O 10~16%、(但し、 $\text{R}_2\text{O}=\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)、 MgO 0~3.5%、 CaO 1~7%、 SrO 0~2%、 BaO 0~2%、 RO 2~10% (但し、 $\text{RO}=\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$)、 TiO_2 0~2%、 CeO_2 0~2%、 Fe_2O_3 0~2%、 MnO 0~1% (但し、 $\text{TiO}_2+\text{CeO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}=0.01\sim3\%$) の組成を有し、耐候性に優れた磁気記録媒体用ガラス基板である。

(2)

特開平 11-11974

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】重量%で表して、

SiO₂ 61~70%、Al₂O₃ 9~18%、Li₂O 2~3.9%、Na₂O 6~13%、K₂O 0~5%、R₂O 10~16%、(ただし、R₂O=Li₂O+Na₂O+K₂O)

MgO 0~3.5%、

CaO 1~7%、

SrO 0~2%、

BaO 0~2%、

RO 2~10%、

(ただし、RO=MgO+CaO+SrO+BaO)

TiO₂ 0~2%、CeO₂ 0~2%、Fe₂O₃ 0~2%、

MnO 0~1%、

TiO₂+CeO₂+Fe₂O₃+MnO=0.01~3%の組成を有し、実質的にZrO₂を含まず、60℃で1

20時間精製水中に保持したときの精製水中へのガラス

成分の全溶出量が、1μg/cm²以下の耐水性を有し、

化学強化処理されたことを特徴とする磁気記録媒体用ガ

ラス基板。

【請求項 2】請求項 1 に記載の磁気記録媒体用ガラス基

板において、50~350℃の温度範囲における平均線

熱膨張係数が80×10⁻⁷/K以上である磁気記録媒体

用ガラス基板。

【請求項 3】請求項 1 に記載の磁気記録媒体用ガラス基

板において、

重量%で表して、

SiO₂ 62~69%、Al₂O₃ 9~13.5%、Li₂O 2~3.9%、Na₂O 7.5~12.5%、K₂O 0~2%、R₂O 10~15%、(ただし、R₂O=Li₂O+Na₂O+K₂O)

MgO 0.5~3%、

CaO 2.5~6%、

SrO 0~2%、

BaO 0~2%、

RO 3~9%、

(ただし、RO=MgO+CaO+SrO+BaO)

TiO₂ 0~2%、CeO₂ 0~2%、Fe₂O₃ 0~2%、

MnO 0~1%、

TiO₂+CeO₂+Fe₂O₃+MnO=0.01~3%

10

の組成である磁気記録媒体用ガラス基板。

【請求項 4】請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載

の磁気記録媒体用ガラス基板において、

50~350℃の温度範囲における平均線熱膨張係数が

84×10⁻⁷/K以上である磁気記録媒体用ガラス基

板。

【請求項 5】請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の

磁気記録媒体用ガラス基板において、前記ガラス基板

がフロート法により成形された基板である磁気記録媒体

用ガラス基板。

【請求項 6】請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の

磁気記録媒体用ガラス基板において、

前記ガラス組成物の熔融温度(10² poiseの粘性を有する温度)が1550℃以下で、作業温度(10¹ poiseの

粘性を有する温度)が1100℃以下であり、かつ液相

温度が前記作業温度以下である磁気記録媒体用ガラス基

板。

【請求項 7】請求項 6 に記載の磁気記録媒体用ガラス基

板において、

前記ガラス組成物の熔融温度(10² poiseの粘性を有する温度)が1540℃以下で、作業温度(10¹ poiseの

粘性を有する温度)が1055℃以下であり、かつ液相

温度が前記作業温度以下である磁気記録媒体用ガラス基

板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性および耐候

性に優れた磁気記録媒体用ガラス基板に関するもので、

特にフロート法で成形された、表面が平坦で反りの少な

いガラス素板を、化学強化した磁気記録媒体用ガラス基

板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に磁気ディスク用基板としては、アル

ミニウム基板が広く用いられている。最近使用される

基板の薄板化が望まれており、且つ記録密度の増大のため

にその表面の高平坦化が望まれている。このような磁

気ディスク基板としては、ガラス基板が適しており、特

にこのガラス基板をフロート法で成形することは品質面

およびコスト面からも有利な方法である。

【0003】すなわち、反りの大きな素板を用いると、

反り修正のために厚板から研削する必要がある。フロ

ート法で高平坦に成形された素板は反り修正の必要が無い

ため、薄い素板を用いて磁気ディスクガラス基板を製造

することが可能であり、研削でのコストダウンが可能と

なる。

【0004】現在、このような磁気記録媒体用ガラス基

板としては、フロート法により成形されたソーダライム

組成のガラス基板に化学強化が施されて用いられてい

る。

【0005】すなわち、磁気記録媒体用ガラス基板で

50

(3)

特開平 11-11974

3

は、ガラス組成中に含まれる一価の金属イオンよりイオン半径の大きな一価の金属イオンを含有する熔融塩中に浸漬され、ガラス中の金属イオンと熔融塩中の金属イオンとが交換されることにより製造される化学強化品が多く用いられている。

【0006】しかしながら、前記ガラス基板は化学強化処理を施すと高温多湿の環境での使用で耐水性（耐水性）が悪くなるという問題点の指摘がある。

【0007】さらに、ガラス基板を用いる場合は、ガラスの熱膨張と磁気ディスクドライブを構成するステンレスやアルミニウム等の金属部品との熱膨張のマッチングが必要となる。

【0008】ところで、耐水性の優れた化学強化ガラスとしては、米国特許 4,156,755 号にリチウム含有イオン交換強化ガラスについての記載がある。前記公報、7 項、2~15 行目に、重量%で、59~63%の SiO_2 、10~13%の Na_2O 、4~5.5%の Li_2O 、15~23%の Al_2O_3 、2~5%の ZrO_2 を含有し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ が 19~25%、 $\text{Na}_2\text{O} / \text{ZrO}_2$ が 2.2~5.5 であるガラス組成物が開示されている。

【0009】また、化学強化ガラスの製造方法としては、例えば特開昭 62-187140 号公報に記載されており、前記公報、第 1 項、左側 5~16 行目に重量%で、64~70%の SiO_2 、14~20%の Al_2O_3 、4~6%の Li_2O 、7~10%の Na_2O 、0~4%の MgO 、0~1.5%の ZrO_2 を含有する化学強化ガラスの製造方法について開示されている。

【0010】しかし、上記米国特許 4,156,755 号および特開昭 62-187140 号公報の実施例で示されたガラス組成物は、溶解および成形に高温を要し、フロート法にて反りの少ない薄板を製造するのは容易ではない。

【0011】他の化学強化ガラスとしては、特開平 5-32431 号公報に記載されており、前記公報、第 2 項、左側 2~7 行目に重量%で、62~75%の SiO_2 、4~12%の Na_2O 、4~10%の Li_2O 、5~15%の Al_2O_3 及び 5.5~15%の ZrO_2 を含有し、かつ $\text{Na}_2\text{O} / \text{ZrO}_2$ の重量比が 0.5~2.0 であり、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ の重量比が 0.4~2.5 である化学強化ガラス物品について開示されている。前記公報に開示された組成には多量の ZrO_2 が含まれており、熔融炉を用いて製造する場合、炉内で ZrO_2 の結晶が析出し易く、品質上に問題があった。すなわち、 ZrO_2 の結晶が析出した素板を研削、研磨して磁気ディスク基板を製造した場合、研削されにくい ZrO_2 の結晶が基板表面で突起となり、ヘッドクラッシュの原因となる。

【0012】自動車、航空機等の風防用に適した化学強化ガラスとして、特公昭 47-1312 号に、リチウム

4

またはナトリウムアルミノシリケートガラスシートおよびその製造方法が開示されている。前記公報、第 3 項右側 29~34 行目に、特に適当なガラス組成物は、内部部分が酸化物基準重量で、2~6% Li_2O 、5~10% Na_2O 、15~25% Al_2O_3 および 60~70% SiO_2 からなり、 Li_2O 、 Na_2O 、 Al_2O_3 および SiO_2 の総和が組成物の少くとも 95 重量%である、との記載がある。前記公報の第 3 項第 1 表の 3 に記載されている前記組成範囲に含まれる実施例は、溶解および成形に高温を要しフロート成形にて高品質なガラスを製造するのは困難である。

【0013】また、強化ガラスの製造方法および強化ガラスが英国特許 1,322,510 号公報に開示されている。前記公報の一つの目的として、第 1 項 61~75 行目に、Froucault process, Penvernion or Pittsburgh process, Colburn process でのガラスシート製造が可能な組成を提供することであり、このためのガラス組成の条件として歪点が 450~550℃、作業温度が 980~1150℃、液相温度が 1100℃以下との記載がある。前記公報記載の実施例の組成物は、作業温度が高い、液相温度が作業温度より高くフロート法による反りの少ない薄板成形には適さない、化学強化ガラスの耐水性が悪い等の問題点があった。

【0014】さらに、磁気ディスク基板に於いては、記録密度の向上を目指し、基板とヘッドとの距離がさらに近づく傾向にあり、基板表面の清浄度が問題となってきた。基板表面に異物が付着していると、読み書き時にヘッドが異物と衝突し、ヘッドクラッシュの原因となる。このため基板表面の清浄度がさらに要求されるようになってきた。清浄度向上には、酸洗浄が有効である。酸としては H_2SO_4 、 HF 、 HNO_3 等が使用されるが、特に H_2SO_4 、 HF が効果的である。

【0015】耐酸性が劣るガラスを酸洗浄した場合、潜傷が発生する。一方、必要以上に耐酸性が優れたガラスでは洗浄に濃い酸が必要となり、コスト、作業上、環境上及び廃液処理において問題となる。このため、洗浄に適する濃度としては HF では 0.001~1.0% 程度、 H_2SO_4 では 1~20% 程度である。

【0016】前記特開昭 62-187140 号公報の第 3 項右側上から 3~6 行目に、*「きわめて深い圧縮応力層を持つ強化ガラスが容易に得られるので、強度面で高い信頼性が要求される、ディスク基板としての使用が可能である。」*との記載があり、実施例として 0.5% H_2SO_4 に対する耐酸性が評価されているが洗浄による潜傷ではなく、耐水性を意図した評価である。さらに、耐 HF 性についての記載はされていない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、熔融炉を用いて製造する場合に問題となる ZrO_2 を実質的

50

5

に含まず、さらに化学強化処理後の耐水性や耐候性が良好である、さらにフロート成形にて反りの少ない薄板を成形するのに適した溶解温度、作業温度及び液相温度を有した組成からなる磁気記録媒体用ガラス基板を提供することを目的とする。

【0018】また、金属部品と組み合わせて使用することが可能な膨張係数を有する磁気記録媒体用ガラス基板を提供することを目的とする。さらに、酸洗浄時、特に H_2SO_4 、 HF 使用時に潜傷が発生しにくい磁気記録媒体用ガラス基板を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記従来技術の課題および要求に基づいて行われたものであり、重量%で表して、

SiO_2 61~70%、

Al_2O_3 9~18%、

Li_2O 2~3.9%、

Na_2O 6~13%、

K_2O 0~5%、

R_2O 10~16%、

(ただし、 $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$)

MgO 0~3.5%、

CaO 1~7%、

SrO 0~2%、

BaO 0~2%、

RO 2~10%、

(ただし、 $RO = MgO + CaO + SrO + BaO$)

TiO_2 0~2%、

CeO_2 0~2%、

Fe_2O_3 0~2%、

MnO 0~1%、

$TiO_2 + CeO_2 + Fe_2O_3 + MnO = 0.01 \sim 3\%$ の組成を有し、実質的に ZrO_2 を含まず、60℃で120時間精製水中に保持したときの精製水中へのガラス成分の全溶出量が、 $1 \mu g/cm^2$ 以下の耐水性を有し、化学強化処理された磁気記録媒体用ガラス基板である。

【0020】さらに、50~350℃の温度範囲における平均線熱膨張係数が $80 \times 10^{-7}/K$ 以上であることが好ましい。

【0021】また、重量%で表して、

SiO_2 62~69%、

Al_2O_3 9~13.5%、

Li_2O 2~3.9%、

Na_2O 7.5~12.5%、

K_2O 0~2%、

R_2O 10~15%、

(ただし、 $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$)

MgO 0.5~3%、

CaO 2.5~6%、

SrO 0~2%、

(4)

特開平11-11974

6

BaO 0~2%、

RO 3~9%、

(ただし、 $RO = MgO + CaO + SrO + BaO$)

TiO_2 0~2%、

CeO_2 0~2%、

Fe_2O_3 0~2%、

MnO 0~1%、

$TiO_2 + CeO_2 + Fe_2O_3 + MnO = 0.01 \sim 3\%$

の組成であり、実質的に ZrO_2 を含まず、60℃で120時間精製水中に保持したときの精製水中へのガラス成分の全溶出量が、 $1 \mu g/cm^2$ 以下の耐水性を有し、化学強化処理された磁気記録媒体用ガラス基板である。

【0022】さらに、50~350℃の温度範囲における平均線熱膨張係数が $84 \times 10^{-7}/K$ 以上であることが好ましい。

【0023】またさらに、上述の磁気記録媒体用ガラス基板において、前記ガラス組成物の熔融温度 (10^4 poiseの粘性を有する温度) が1550℃以下で、作業温度 (10^4 poiseの粘性を有する温度) が1100℃以下であり、かつ液相温度が前記作業温度以下である磁気記録媒体用ガラス基板である。

【0024】さらには、前記ガラス組成物の熔融温度 (10^4 poiseの粘性を有する温度) が1540℃以下で、作業温度 (10^4 poiseの粘性を有する温度) が1055℃以下であり、かつ液相温度が前記作業温度以下であることが好ましい。

【0025】さらに本発明は、上述した磁気記録媒体用ガラス基板からなり、その表面近傍の Li イオンおよび/または Na イオンが Li イオンより大きなイオン半径を有する一価の金属イオンで置換され、表面近傍に圧縮応力を有することを特徴とする化学強化を施した磁気記録媒体用ガラス基板である。

【0026】以下に、本発明の磁気記録媒体用ガラス基板の組成の限定理由について説明する。 SiO_2 はガラスを形成するための主要成分であり、必須の構成成分である。その割合が61%未満であると、イオン交換後の耐水性が悪化すると共に耐酸性が悪化する。一方、70%を超えるとガラス融液の粘性が高くなりすぎ、溶融や成形が困難となるとともに、膨張係数が小さくなりすぎ

40. る。このため、 SiO_2 の範囲としては61~70%が好ましく、さらに62~69%が好ましい。

【0027】 Al_2O_3 はイオン交換速度を速めるため、およびイオン交換後の耐水性を向上するために必須の構成成分である。その割合が9%未満では、その効果が不十分である。一方、18%を超えるとガラス融液の粘性が高くなりすぎ、溶融や成形が困難となるとともに、膨張係数が小さくなりすぎる。また、耐酸性が悪化する。このため、 Al_2O_3 の範囲としては9~18%が好ましく、さらにより耐酸性を高めるためには9~13.5%が好ましい。

50

(5)

特開平11-11974

7

【0028】 Li_2O はイオン交換を行うための必須の構成成分であるとともに、溶解性を高める成分である。その割合が2%未満では、イオン交換後の表面圧縮応力が十分得られず、また溶解性も悪い。一方、3.9%を超えるとイオン交換後の耐水性が悪化するとともに、液相温度が上がり、成形が困難となる。このため、 Li_2O の範囲としては、2~3.9%が好ましい。

【0029】 Na_2O は溶解性を高める成分である。その割合が6%未満では、その効果が不十分である。一方、13%を超えるとイオン交換後の耐水性が悪化する。このため、 Na_2O の範囲としては6~13%が好ましく、さらに7.5~12.5%が好ましい。

【0030】 K_2O は溶解性を高める成分であるが、イオン交換後の表面圧縮応力が低下するため必須成分ではない。このため、 K_2O の範囲としては5%以下が好ましく、さらに2%以下が好ましい。

【0031】さらに、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ の合計 R_2O が、10%未満ではガラス融液の粘性が高くなりすぎ、熔融や成形が困難となると共に膨張係数が小さくなりすぎる。一方、16%を超えるとイオン交換後の耐水性が悪化する。このため、 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ の合計 R_2O の範囲は10~16%が好ましく、さらに10~15%が好ましい。

【0032】 MgO は溶解性を高める成分であるが、3.5%を超えると液相温度が上がり、成形が困難となる。このため MgO は3.5%以下が好ましく、さらに0.5~3%が好ましい。

【0033】 CaO は溶解性を高める成分であるとともに、イオン交換速度を調整するための必須成分である。その割合が1%未満ではその効果が十分でない。一方、7%を超えると液相温度が上がり、成形が困難となる。このため、 CaO の範囲は1~7%が好ましく、さらに2.5~6%が好ましい。

【0034】 SrO や BaO は、溶解性を高める成分であるとともに液相温度を下げるのに有効な成分である。しかし、ガラスの密度が大きくなるとともに、原料代のアップの要因となるので、 SrO や BaO はそれぞれ2%以下が好ましく、さらに1%以下が好ましい。

【0035】さらに、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ の合計 RO が、2%未満ではガラス融液の粘性が高くなりすぎ、熔融、成形が困難となり、10%を超えると液相温度が上がり、成形が困難となる。このため、 $MgO+CaO+SrO+BaO$ の合計 RO の範囲としては2~10%が好ましく、さらに3~9%が好ましい。

【0036】 Fe_2O_3 はガラス融液中で Fe^{2+} と Fe^{3+} が平衡状態にあり、これらのイオンが融液中の光の透過率、特に赤外域の透過率を大きく左右する。全鉄を Fe_2O_3 に換算して2%以上では赤外域の吸収が大きくなりすぎ、熔融や成形時にガラスの温度分布をコントロールできなくなり、品質の悪化を招く。このため、全鉄はF

8

e_2O_3 として2%以下が好ましい。

【0037】 TiO_2 、 CeO_2 、 MnO は Fe^{2+} と Fe^{3+} の平衡状態を変化させ、また相互作用することにより光の透過率を変化させるのに有効な成分である。しかし、過剰に含有するとガラス素地品質が悪化するとともに、原料代のアップにつながるため、 TiO_2 の範囲としては3%以下が好ましく、さらに2%以下が好ましい。また CeO_2 の範囲としては2%以下が好ましく、さらに1%以下が好ましい。また、 MnO の範囲としては1%以下が好ましい。

【0038】本発明の磁気記録媒体用ガラス基板には、以上の成分の他に本発明の特性を損なわない範囲で、 NiO 、 Cr_2O_3 、 CoO 等の着色剤、および SO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等の清澄剤を含有することができる。

【0039】このうち、 SO_2 は清澄剤として用いる硫酸塩に起因するものであり、硫酸塩を清澄剤に用いる場合は、ガラス中の残存量が0.05%未満では清澄の効果が十分でない。一方、残存量が0.5%を超えても清澄の効果は同等であり、さらにガラス熔融時の排ガス中に含まれる SO_x が増加するので、環境上好ましくない。このため、ガラス中に残存する SO_2 は0.05%~0.5%が好ましい。

【0040】また、一般に清澄剤として用いられる As_2O_3 、 Sb_2O_3 はその毒性より1%以下が好ましく、不純物からの混入する量以下、すなわち0.1%以下とするのが望ましい。

【0041】また、揮発性の高い B_2O_3 、 ZnO 、 P_2O_5 、 PbO 等は、ガラス溶解炉のレンガを浸食するとともに、揮発成分が炉の天井に凝集し、レンガとともにガラス上に落下するなど品質を悪化させるので、不純物からの混入する量以下、すなわち0.1%以下とするのが好ましい。

【0042】 ZrO_2 は溶解中に炉内で結晶が析出し、このような結晶を含んだ素板を研削、研磨して磁気ディスク基板を製造した場合、研磨されにくい ZrO_2 の結晶が基板表面で突起となり、ヘッドクラッシュの原因となるため、不純物及び炉材からの溶解分を除き実質的に含有しない。しかし、不純物及び炉材からの溶解分としては、0.5%位含むことがある。

【0043】本発明の請求項に記載の組成を有するガラス素板を円板加工し、さらに荒研削・化学強化・精密研磨をして、磁気ディスクガラス基板とすることができる。この場合、ステンレスやアルミニウム等の金属製の固定治具との膨張係数のマッチングが必要である。このとき、50~350℃の温度範囲における平均線熱膨張係数が $80 \times 10^{-7}/K$ 以上が好ましく、さらに $84 \times 10^{-7}/K$ 以上が望ましい。

【0044】ガラスの粘性は、高品質ガラスを溶解するには、熔融温度すなわち10⁴ poiseの粘性を有する温度が1550℃以下が好ましく、さらに1540℃以下が

50

9

望ましい。また、高平坦度のシート状に成形するには、特にフロート法にて成形するには、作業温度すなわち 10^4 poise の粘性を有する温度が 1100°C 以下、かつ液相温度が作業温度以下であることが好ましく、さらにより反りの少ない薄板を成形するには作業温度が 1055°C 以下、かつ液相温度が作業温度以下であることが望ましい。

【0045】上記ガラス素板を用いた化学強化処理は、本発明の磁気記録媒体用ガラス基板を金属製ホルダーで保持し、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ に予備加熱した後イオン交換浴槽の溶融塩中に浸漬され、処理温度は $350\sim 460^\circ\text{C}$ で $0.5\sim 8$ 時間処理される。イオン交換処理後は、ガラスを溶融塩から取り出し、冷却、湯洗、水洗の後、乾燥される。溶融塩としては、 NaNO_3 塩、 KNO_3 塩およびこれらの混合塩が用いられる。上記化学強化された本発明の磁気記録媒体用ガラス基板は、表面圧縮応力が少なくとも 10 kg/mm^2 以上あるので基板表面に傷が付きにくく、割れにくい。

【0046】磁気記録媒体用ガラス基板においては、長期保存および悪環境すなわち高温多湿下での使用に耐える耐候性の1つの評価である耐水性（水分によるガラス表面からのガラス成分の耐溶出性）が要求される。

【0047】この水分中へのガラス成分の全溶出量が $1\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ を超えると、保管中に磁気記録媒体用ガラス

(6)

特開平 11-11974

10

基板表面に、溶出アルカリと炭酸塩の析出物が形成される場合がある。この析出物を有したまま成膜された磁気ディスク媒体では、磁気ディスクのヘッドがこれと接触して摩耗し、ヘッドの寿命が短くなる、またヘッドがこの析出物と衝突してヘッドクラッシュの原因となる。また耐水性の悪い磁気記録媒体用ガラス基板を用いた磁気ディスク媒体のエッジ部からガラス基板と成膜間に、水が入り込み、白グモリというヤケの一種が発生し、製品として問題となる場合がある。この為ガラス成分の全溶出量は、 $1\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ 以下が好ましい。

【0048】耐酸性が劣る磁気記録媒体用ガラス基板を酸洗浄した場合、潜傷が発生する。この潜傷がついた磁気記録媒体用ガラス基板に磁性膜を付けた場合、この潜傷発生部では磁性膜がきれいに付いていないため、ディスクの読み書きができず、エラーが発生する。この為、磁気記録媒体用ガラス基板表面の潜傷数は、光学顕微鏡の目視検鏡 200 倍で 3 個/mm^2 以下が好ましく、さらには 1 個/mm^2 以下が好ましい。

【0049】

【発明の実施の形態】

（実施例）本発明における8種の実施例である組成物、およびガラスの特性を表1および表2に示す。

【0050】

【表1】

(7)

特開平 11-11974

12

11
表 1. 各実施例の組成および特性

| | | 実施例 | | | |
|-----------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組成 wt% | SiO ₂ | 61.6 | 62.6 | 63.0 | 63.1 |
| | ZrO ₂ | | | | |
| | Al ₂ O ₃ | 16.3 | 16.3 | 16.3 | 16.3 |
| | Li ₂ O | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 |
| | Na ₂ O | 10.6 | 10.6 | 10.6 | 10.6 |
| | K ₂ O | 0.6 | 0.3 | 0.4 | 0.4 |
| | MgO | 2.3 | 2.1 | 1.9 | 1.7 |
| | CaO | 4.6 | 4.2 | 3.8 | 3.4 |
| | SrO | | | | |
| | BaO | | | | |
| | TiO ₂ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | CeO ₂ | | | | 0.50 |
| | MnO | 0.10 | | | |
| | Sb ₂ O ₃ | | | | |
| | SO ₂ | 0.20 | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| | R ₂ O* | 14.9 | 14.6 | 14.7 | 14.7 |
| | RO** | 6.9 | 6.3 | 5.7 | 5.1 |
| | 合計 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 特性 | 熔融点 (°C) | 1487 | 1500 | 1522 | 1538 |
| | 作業点 TW (°C) | 1014 | 1023 | 1039 | 1042 |
| | 歪み点 (°C) | 473 | 467 | 469 | 468 |
| | 液相温度 TL (°C) | 990 | 969 | 1002 | 988 |
| | TW-TL (°C) | 24 | 54 | 37 | 54 |
| | 膨張係数 × 10 ⁻⁶ (K ⁻¹) | 91 | 90 | 90 | 91 |
| | 洗浄後の潜傷の有無 | | | | |
| | HF 濃度 0.1% | △ | △ | △ | △ |
| | 0.01% | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | I/E 後 耐水性 | | | | |
| 性 | 全溶出量 (μg/cm ²) | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.6 |
| | 応力層深さ (μm) | 60 | 62 | 62 | 58 |
| | 応力 (kg/mm ²) | 14 | 16 | 13 | 18 |

*: R₂O = Li₂O + Na₂O + K₂O

**: RO = MgO + CaO + SrO + BaO

○: 潜傷数 0~1 個/mm², △: 潜傷数 2~3 個/mm²,×: 潜傷数 4 個以上/mm²

【0051】

【表2】

(8)

特開平 11-11974

14

13

表 2. 各実施例の組成および特性

| | | 実施例 | | | |
|-----------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 組成 wt% | SiO ₂ | 64.2 | 61.9 | 67.3 | 68.4 |
| | ZrO ₂ | | | | |
| | Al ₂ O ₃ | 17.2 | 15.7 | 9.2 | 13.4 |
| | Li ₂ O | 4.1 | 4.3 | 2.1 | 2.8 |
| | Na ₂ O | 9.2 | 10.6 | 11.7 | 11.3 |
| | K ₂ O | 0.4 | 1.2 | 0.7 | 0.2 |
| | MgO | 0.6 | 3.0 | 2.6 | 2.5 |
| | CaO | 2.2 | 3.1 | 5.2 | 1.2 |
| | SrO | 1.0 | | | |
| | BaO | 0.4 | | | |
| | TiO ₂ | 0.12 | | 1.0 | |
| | Fe ₂ O ₃ | 0.38 | | | |
| | CeO ₂ | | | | |
| | MnO | | | | |
| | Sb ₂ O ₃ | | | | |
| | SO ₃ | 0.21 | 0.20 | 0.21 | 0.21 |
| | RO* | 13.7 | 18.1 | 14.5 | 14.3 |
| | RO** | 4.2 | 6.1 | 7.8 | 3.7 |
| 合計 | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 特性 | 熔融点 (°C) | 1521 | 1475 | 1536 | 1548 |
| | 作業点 TW (°C) | 1049 | 1009 | 1039 | 1052 |
| | 歪み点 (°C) | 471 | 458 | 488 | 502 |
| | 液相温度 TL (°C) | 973 | 997 | 1022 | 1020 |
| | TW-TL (°C) | 76 | 12 | 17 | 32 |
| | 膨張係数 × 10 ⁻⁶ (K ⁻¹) | 95 | 87 | 85 | 88 |
| | 洗浄後の潜傷の有無 | | | | |
| | HF 濃度 0.1% | × | △ | ○ | ○ |
| | HF 濃度 0.01% | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | I/E 後 耐水性 | | | | |
| 性能 | 全溶出量 (μg/cm ²) | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 0.7 |
| | 応力層深さ (μm) | 70 | 64 | 54 | 59 |
| | 応力 (kg/mm ²) | 21 | 15 | 11 | 12 |

*: R₂O = Li₂O + Na₂O + K₂O

**: RO = MgO + CaO + SrO + BaO

○: 潜傷数 0~1 個/mm², △: 潜傷数 2~3 個/mm²,×: 潜傷数 4 個以上/mm²

【0052】まず、実施例 1 について説明する。表 1 に示した組成となるように通常のガラス原料であるシリカ、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム等を用いて、バッチを調合した。調合したバッチは白金るつばを用いて 1450℃ で 4 時間熔融し、鉄板上に流し出した。このガラスを 500℃ の炉で 30 分間保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷し、試料ガラスとした。

【0053】試料ガラスの特性として、熔融温度 (log η = 2 の温度)、作業温度 (TW: log η = 4 の温度)、液相温度 (TL)、作業温度と液相温度との差 (TW-TL) および歪点 (log η = 14.5 の温度) の測定結果を表 1 に示す。

【0054】高温域の粘性は白金球引き上げ式自動粘度測定装置にて、また歪点はビーム曲げ式粘度測定装置により測定した。

【0055】液相温度は次のようにして測定した。試料

ガラスを粉砕し、2380 μm のフルイを通過し、1000 μm のフルイ上にとどまったガラス粒をエタノールに浸漬し、超音波洗浄した後、恒温槽で乾燥させた。幅 12 mm、長さ 200 mm、深さ 10 mm の白金ボート上に前記ガラス粒 25 g をほぼ一定の厚さになるよう入れ、900~1150℃ の勾配炉内に 2 時間保持した後、炉から取り出し、ガラス内部に発生した失透を 40 倍の光学顕微鏡にて観察し、発生した最高温度をもって液相温度とした。

【0056】酸洗浄後の潜傷の発生の状況 (個数) を表 1 に示す。上記試料ガラスを外径 65 mm × 内径 20 mm のドーナツ状に切り出し、鏡面研磨 (表面粗さ R_a: 2 nm 以下; JIS B 0601-1994) して厚さ 0.635 mm の板とし、このディスクを 40℃ の 0.1% および 0.01% 濃度の HF にそれぞれ個別に 3 分間浸漬し、水洗、乾燥後光学顕微鏡 (200 倍) を用い、目視にて潜傷の発生個数を確認した。

【0057】イオン交換後の特性として、表面応力、表

(9)

特開平 11-11974

15

面応力層深さ、耐水性の測定結果を表 1 に示す。イオン交換は、試薬 1 級の硝酸ナトリウム 40% と試薬 1 級の硝酸カリウム 60% の混合溶融塩中にガラスを浸漬し、380℃ で 1 時間保持して行った。表面応力、表面応力層深さはイオン交換処理したガラスの薄片を作製し、偏光顕微鏡を用いて測定した。

【0058】耐水性は、上記試料ガラスを外径 65mm × 内径 20mm のドーナツ状に切り出し、このディスクをイオン交換後、鏡面研磨（表面粗さ Ra: 2nm 以下; JIS B 0601-1994）して厚さ 0.635mm の板とし、この板を 20ml の精製水（イオン交換水）とともにビニール袋に入れ、60℃ で 120 時間保持した後、精製水中に溶出したガラス成分量を測定し、単位面積当たりの溶出量として求めた。

溶出量測定法:

アルカリ分 (Li, Na, K 等): 炎光法

シリカ分: 重量法

上記その他成分 (Ca, Mg, Sr, Ba, Al, Ti, Fe 等): プラズマ発光分光法 (ICP 法)

【0059】実施例 2~8 も実施例 1 と同様の方法で試料ガラスを作製し、実施例 1 と同様にしてガラスの特性、洗浄時の潜傷の発生個数およびイオン交換後の特性を測定した。

【0060】いずれの実施例においても、溶融温度は 1550℃ 以下で、作業温度は 1100℃ 以下であり、さらに液相温度は作業温度より低いガラス組成物が得られた。したがって、このガラス組成物は、失透、脈理やスジの発生が少なく、高品質のガラスが得られ、溶解性および成形性も優れていることがわかった。さらに、フロート法による成形が可能なが確認された。また当然ではあるが、ZrO₂ を含まないので、溶融の際に Zr

16

O₂ の結晶が析出することもない。

【0061】また、イオン交換後の耐水性テストにおける重量減は $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下と非常に優れていることがわかった。

【0062】Al₂O₃ が 13.5% 以下のものについては、HF 濃度 0.1% および 0.01% と同潜傷の発生は全く認められなかったが、Al₂O₃ がこれより高いものについては、HF 濃度が 0.1% では潜傷の発生が多少認められた。

【0063】次に以上のようにして作製した磁気記録媒体用ガラス基板を用いて、磁気ディスク媒体を作製した。媒体の作製はスパッタリング法により行った。

【0064】まず、0.02% の HF もしくは 5% の H₂SO₄ を用いて、研磨後の磁気記録媒体用ガラス基板を精密に洗浄した。洗浄後の基板に潜傷は発生しなかった。

【0065】この基板に、下地層として Cr を、記録層として Co-Cr-Ta を、保護層として C を、それぞれスパッタリング法で形成した。さらに潤滑層を形成して、磁気ディスク媒体とした。このようにして得た媒体を、密閉型の磁気ディスクドライブに装着し、連続稼働させた。この場合、モータからの発熱やディスク表面の空気との摩擦で、ドライブ内部には温度上昇が発生していたが、金属製の固定治具との膨張係数のマッチングがとれているため、何ら問題を生じることはなかった。

【0066】(比較例) 一方、本発明に含まれない 6 種の比較例である組成物、およびガラスの特性を表 3 および表 4 に示す。

【0067】

【表 3】

(10)

特開平 11-11974

18

17
表 3. 各比較例の組成および特性

| | | 比較例 | | | |
|---------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組 成 wt% | SiO ₂ | 61.9 | 65.5 | 68.0 | 72.3 |
| | ZrO ₂ | 4.0 | 1.0 | 6.0 | |
| | Al ₂ O ₃ | 18.1 | 17.0 | 13.0 | 1.4 |
| | Li ₂ O | 5.0 | 5.0 | 8.0 | |
| | Na ₂ O | 11.0 | 8.5 | 5.0 | 13.1 |
| | K ₂ O | | | | 0.7 |
| | MgO | | 3.0 | | 4.1 |
| | CaO | | | | 8.1 |
| | SrO | | | | |
| | BaO | | | | |
| | TiO ₂ | | | | |
| | Fe ₂ O ₃ | | | | 0.1 |
| | CeO ₂ | | | | |
| | MnO | | | | |
| | Sb ₂ O ₃ | | | | |
| | SO ₂ | | | | 0.2 |
| | RO* | 16.0 | 13.5 | 13.0 | 13.8 |
| | RO** | 0.0 | 3.0 | 0.0 | 12.2 |
| 合計 | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 特 性 | 溶融点 (°C) | 1615 | 1590 | 1510 | 1488 |
| | 作露点 TW (°C) | 1089 | 1095 | 1054 | 1047 |
| | 歪み点 (°C) | 480 | 482 | 483 | 500 |
| | 液相温度 TL (°C) | 924 | 988 | 1086 | 1015 |
| | TW-TL (°C) | 165 | 107 | -32 | 32 |
| | 膨張係数 $\times 10^{-6} (K^{-1})$ | 100 | 92 | 93 | 88 |
| | 洗浄後の潜傷の有無 | | | | |
| 性 | HF 濃度 0.1% | x | x | ○ | △ |
| | HF 濃度 0.01% | x | x | ○ | ○ |
| | I/E 後 耐水性 | | | | |
| | 全溶出量 ($\mu g/cm^2$) | 0.9 | 0.7 | 1.1 | 19.8 |
| | 応力層深さ (μm) | 210 | 159 | 167 | 11.7 |
| | 応力 (kg/mm^2) | 33 | 36 | 59 | 66 |

* : RO = Li₂O + Na₂O + K₂O
 ** : RO = MgO + CaO + SrO + BaO
 ○ : 潜傷数 0 ~ 1 個/mm², △ : 潜傷数 2 ~ 3 個/mm²,
 x : 潜傷数 4 個以上/mm²

【0068】

【表 4】

(11)

特開平 11-11974
2019
表 4. 各比較例の組成および特性

| | | 比較例 | |
|---------------|--|-------|-------|
| | | 5 | 6 |
| 組 成 wt% | SiO ₂ | 55.2 | 68.7 |
| | ZrO ₂ | | |
| | Al ₂ O ₃ | 18.6 | 8.3 |
| | Li ₂ O | 5.4 | 0.7 |
| | Na ₂ O | 10.0 | 16.7 |
| | K ₂ O | 0.6 | |
| | MgO | 3.1 | 1.8 |
| | CaO | 6.1 | 3.8 |
| | SrO | | |
| | BaO | | |
| | TiO ₂ | | |
| | Fe ₂ O ₃ | | |
| | CeO ₂ | | |
| | MnO | | |
| | Sb ₂ O ₃ | | |
| | SO ₂ | | |
| 特 性 | R ₂ O* | 16.4 | 17.4 |
| | RO** | 9.2 | 5.6 |
| | 合計 | 100.0 | 100.0 |
| | 溶融点 (°C) | 1492 | 1512 |
| | 作業点 TW (°C) | 1021 | 1056 |
| | 歪み点 (°C) | 466 | 472 |
| | 液相温度 TL (°C) | 1087 | 1048 |
| | TW-TL (°C) | -88 | 8 |
| | 膨張係数 × 10 ⁻⁶ (K ⁻¹) | 93 | 98 |
| | 洗浄後の潜傷の有無 | | |
| | HF 濃度 0.1% | × | ○ |
| | 0.01% | × | ○ |
| | I/E 後 耐水性 | | |
| | 全溶出量 (μg/cm ²) | 1.8 | 2.7 |
| | 応力腐蝕さ (μm) | 72 | 49 |
| | 応力 (kg/mm ²) | 23 | 8 |

*: R₂O = Li₂O + Na₂O + K₂O**: RO = MgO + CeO₂ + SrO + BaO○: 潜傷数 0~1 個/mm², Δ: 潜傷数 2~3 個/mm²,×: 潜傷数 4 個以上/mm²

【0069】比較例 1~6 は本特許請求範囲に含まれない組成である。実施例 1 と同様の方法で試料ガラスを製作し、ガラスの特性、洗浄時の潜傷の発生個数およびイオン交換後の特性を測定した。ただし、イオン交換は試薬 1 級の硝酸ナトリウム 40% と試薬 1 級の硝酸カリウム 60% の混合溶融塩中にガラスを浸漬し、380℃ で 3 時間保持して行った。

【0070】比較例 1 は米国特許 4,156,755 号の実施例 18 に記載された組成であり、溶融点は 1615℃ と高いので、失透、脈理やスジの発生が少ない高品質のガラスを製造するのが容易ではなかった。また潜傷の発生が認められた。

【0071】比較例 2 は特開 62-187140 号公報の実施例 1 に記載された組成であり、溶融点は 1590℃ 以上と高いので、失透、脈理やスジの発生が少ない高品質のガラスを製造するのが容易ではなかった。また潜傷の発生が認められた。

【0072】比較例 3 は特開平 5-32431 号公報の

実施例 4 に記載された組成であり、作業温度に比べ液相温度が高いので、ガラスの成形が困難であった。

【0073】比較例 4 は前記市販のソーダライムガラスであり、実施例 1 と同様の方法で試料ガラスを製作し、ガラスの特性およびイオン交換後の特性を測定した。ただし、イオン交換は試薬 1 級の硝酸カリウムの溶融塩中にガラスを浸漬し 470℃ で 3 時間保持して行った。イオン交換後の耐水性テストにおける重量減は 20 μg/cm² であり、本発明の実施例の 20 倍以上の溶出があり、耐水性が悪かった。

【0074】比較例 5 は、作業温度に比べ液相温度が高く、ガラスの成形が困難である。また、HF への浸漬で潜傷が発生するため、磁気ディスク基板として用いた場合 HF 洗浄が出来ず、表面清浄度の向上が望めない。さらに化学強化後の耐水性も悪かった。

【0075】比較例 6 は、作業温度に比べ液相温度が低く、また、HF への浸漬で潜傷が発生しないが、化学強化後の耐水性が悪かった。

21

(12)

【0076】

【発明の効果】 以上のように本発明の磁気記録媒体用ガラス基板では、耐水性が良く、耐候性も優れている。また耐酸性が良く、酸洗浄においても精密洗浄が可能で潜傷の発生がないため、ヘッドクラッシュ、白グモリ等の変色の発生のない非常に高品質な磁気ディスク媒体を作ることが出来る。

【0077】 さらに、本発明の磁気記録媒体用ガラス基板によれば、金属部品との膨張係数のマッチングをとる

特開平 11-11974

22

ことが可能になる。

【0078】 さらに、本発明の磁気記録媒体用ガラス基板の組成では、その液相温度が作業温度より低く、溶解性および成形性に優れているため、フロート法にて製造することが可能である。したがって、フロート法の特徴である高平坦性を有しているガラス素板を用いて高品質な磁気記録媒体用ガラス基板の容易に得ることが出来る。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.